Journal für praktische Chemie

N. F. Band 142, Heft 8 — 9. April 1935

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau

Einzelbeobachtungen

Von **Heinrich Biltz**

(Eingegangen am 8. Februar 1935)

Im folgenden seien einige Umsetzungen beschrieben, die gelegentlich durchgeführt wurden, denen aber nicht weiter nachgegangen wurde. Ihre Beschreibung kann gelegentlich von Nutzen sein.

Glykolsäure-methylamid

Nach Versuchen von H. Rakett

18 g Polyglykolid[1]) wurden in 27 g gut gekühlte, wäßrige 33-prozent. Methylaminlösung eingetragen. Die gelbliche Lösung wurde bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand destilliert. $Sdp._{9-11\,mm}$ 161—165°. Das Destillat erstarrte leicht zu strahliger Krystallmasse. Ausbeute 14—15 g. Aus Benzol oder Essigester kamen farblose, stark lichtbrechende, flache, vierseitige Prismen, beiderseits mit abgeschrägten Enden. Sintern von 62° ab, Schmp. 72° ohne Zers.

0,8504 g Subst.: 0,1266 g CO_2, 0,0621 g H_2O. — 0,1357 g Subst.: 19,0 ccm N (20°, 752 mm, 23-prozent. KOH).

$C_3H_7O_2N$	Ber.	C 40,4	H 7,9	N 15,7
	Gef.	„ 40,6	„ 8,2	„ 15,8

Sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton; leicht in heißem, wenig in kaltem Benzol, Essigester; kaum in Äther, Petroläther. Pharmakologisch wirkte es, wie Herr Prof. J. Pohl freundlichst feststellte, bei subkutaner Injektion nicht.

[1]) T. H. Norton u. J. Tscherniak, Bull. Soc. Chim. France [2] 30, 103 (1878).

Tribromessigsäure-methylamid

Nach Versuchen von H. Krzikalla

Bei der Umsetzung von Tribromacetyl-harnstoff mit Ammoniak entsteht Biuret[1]) nach der Gleichung

$$H_2N.CO.NH.CO.CBr_3 + NH_3 = H_2N.CO.NH.CO.NH_2 + HCBr_3$$

Es wurde versucht, in entsprechender Weise mit Methylamin das ω-Methyl-biuret zu erhalten. Das gelang nicht. Die Umsetzung lieferte Tribromacetyl-methylamid.

Zur Herstellung von Tribromacetyl-harnstoff nach dem Baeyerschen Verfahren wurde eine Lösung von 20 g roher Dibrom-barbitursäure[2]) in 300 ccm warmem Wasser bis zur beginnenden Krystallabscheidung gekühlt und mit 6 ccm Brom versetzt. In den nächsten 24 Stunden wurde öfter umgeschüttelt, wobei langsam Kohlendioxyd entwich. Die entstandene Krystallmasse wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Das durch anhaftendes Brom noch bräunliche Präparat wurde an der Luft farblos. Ausbeute 16 g. Aus der Mutterlauge kam langsam noch 1 g. Ber. 23 g. Schmp. 158° (k. Th.) ohne Zers. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark.

4 g Tribromacetyl-harnstoff wurden mit 10 ccm Wasser und 5 ccm wäßriger, 33-prozent. Methylaminlösung übergossen. Lösung erfolgte nicht; auch spaltete sich nur wenig Bromoform ab. Nach 12 Stunden wurde die noch alkalische Flüssigkeit abgesogen, und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Ausbeute 2,5 g. Umkrystallisiert wurde aus etwa 230 ccm Wasser, wobei in guter Ausbeute schöne, lange, farblose Nadeln kamen. Schmp. 144—146° (k. Th.) ohne Zers. Die Schmelzpunktsbestimmung ließ sich mit derselben Probe wiederholen.

0,0930 g Subst.: 0,0393 g CO_2, 0.0138 g H_2O. — 0,1960 g Subst.: 8,8 ccm N (22°, 752 mm, 23-prozent. KOH). — 0,1632 g Subst.: 0,2997 g AgBr.

$C_3H_4ONBr_3$	Ber. C 11,6	H 1,3	N 4,5	Br 77,3
	Gef. „ 11,5	„ 1,7	„ 5,0	„ 78,1

[1]) A. v. Baeyer, Ann. Chem. **130**, 154 (1864).
[2]) H. Biltz u. T. Hamburger, Ber. **49**, 640 (1916).

Hiernach lag das Methylamid der Tribromessigsäure vor. Es löste sich sehr leicht und reichlich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Eisessig; wenig in Wasser (Löslichkeit beim Siedepunkt etwa 1,1); kaum in Petroläther.

Ebenso verlief die Umsetzung, als Tribromacetyl-harnstoff und Methylamin in 50-prozent. alkoholischer Lösung umgesetzt wurden.

Zum Vergleiche wurde die Biuretbildung wiederholt. 3 g Tribromacetyl-harnstoff lösten sich in 4 ccm Wasser auf Zugabe von 3 ccm konz. Ammoniaklösung. Bald kamen ölige Tropfen von Bromoform, und weiterhin Krystallnadeln, die sich beim Anreiben der Gefäßwandung vermehrten. Ausbeute 0,8—1 g Biuret. Schmp. 190° (k. Th.) unter Zers.

Dibarbitursäure

Nach Versuchen von M. Heyn

Barbitursäure verliert bei höherer Temperatur Wasser und geht in Dibarbitursäure[1]) über nach der Gleichung

$$2\,C_4H_4O_3N_2 = C_8H_6O_5N_4 + H_2O$$

Statt unter Zusatz von Glyzerin zu erhitzen, wählten wir ein Verschmelzen mit Oxalsäure und reinigten die rohe Dibarbitursäure über ihr gut krystallisierendes Dibromid.

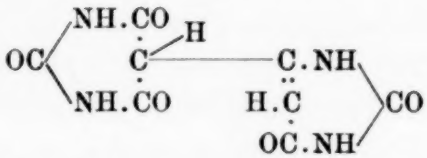
Ein inniges Gemisch von 10 g Barbitursäure und 10 g Oxalsäure wurde im Ölbade 2 Stunden auf 150° erhitzt. Verreiben mit 50—100 ccm Wasser und Absaugen lieferte etwa 10 g Rohprodukt. Dies wurde mit 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur und einem Überschuß Brom versetzt, wobei die Hauptmenge sich löste. Dann wurde $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Kühlen schied sich das Dibromid als derbe Krystalle aus. Es wurde durch kurzes Kochen mit einer Lösung von 20 g krystallisiertem Stannochlorid in 20 ccm konz. Salzsäure reduziert. Nach Verdünnen mit 30 ccm Wasser schieden sich beim Abkühlen 5 g Dibarbitursäure ab, die durch Umfällen weiter gereinigt werden konnte. Pulver ohne erkennbare Krystallform.

Aus der Beständigkeit von Dibarbitursäure gegen heiße Säuren und Laugen ist zu schließen, daß in ihr die beiden Mol. Barbitursäure durch Kohlenstoffbindung verknüpft sind.

---

[1]) A. v. Baeyer, Ann. Chem. **130**, 145 (1864).

Aus der Enolisierbarkeit von Barbitursäure an der Stelle 4,5 und aus der Existenz eines Dibarbitursäure-dibromids würde sich die Formel



als möglich ergeben. In ihr wären die beiden H an den Stellen 5 durch Brom ersetzbar.

Über die Aluminiumchlorid-Synthese

Nach Versuchen von H. E. Edlefsen

In einer ersten Mitteilung[1]) wies ich darauf hin, daß sich gewöhnliches und frisch destilliertes Aluminiumchlorid in ihrer Wirksamkeit bei Friedel-Crafts-Umsetzungen recht verschieden verhalten können. Häufig ist die Ausbeute bei letzterem, manchmal aber auch bei ersterem wesentlich besser. Den damals gegebenen Beispielen für eine günstige Wirkung eines feuchten Aluminiumchlorids sei eine Erfahrung von Lippmann und Keppich[2]) angereiht: nur mit ihm, nicht aber mit reinem Aluminiumchlorid entsteht aus Anthracen und Benzoylchlorid reines Anthraphenon.

Im folgenden sei ein Fall hervorgehoben, bei dem eine Umsetzung je nach der Art des Aluminiumchlorids zu verschiedenen Produkten führt. Es handelt sich um die Umsetzung von Trichlor-acetyl-chlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Mit reinem Aluminiumchlorid entsteht dabei regelmäßig in Bestätigung der früheren Angabe[3]) in guter Ausbeute Triphenyl-vinylalkohol, $(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5$, der auch als Triphenyläthanon formuliert wurde.

Mit einem feuchten, schon etwas klebrigem Aluminiumchlorid bildet sich dagegen ω-Trichlor-acetophenon, $C_6H_5.CO.CCl_3$, in Bestätigung einer Untersuchung von Gautier[4]).

[1]) H. Biltz, Ber. **26**, 1960 (1893).

[2]) Ed. Lippmann u. P. Keppich, Ber. **33**, 3087 (1900).

[3]) H. Biltz, Ber. **32**, 654 (1899).

[4]) H. Gautier, Ann. chim. phys. [6] **14**, 398 (1888); vgl. auch H. Staudinger u. N. Kon, Ann. Chem. **384**, 112 (1911).

Wir erhielten so aus 80 g Trichloracetyl-chlorid bei gleicher Versuchsleitung wie bei der Triphenyl-vinylalkohol-Herstellung rund 44 g Trichlor-acetophenon, Sdp. 256—257°, fast ohne Zersetzung.

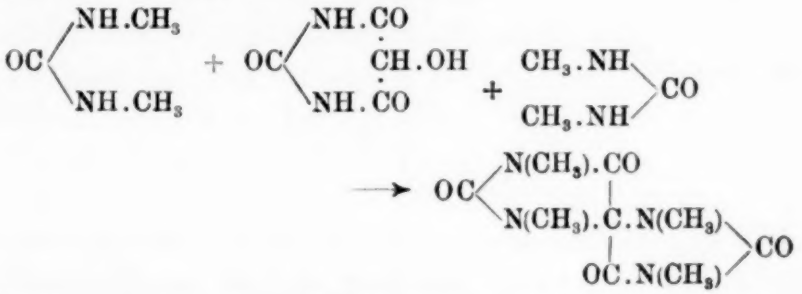
Ber. C 43,0 H 2,3 Cl 47,6 Gef. C 43,0 H 2,6 Cl 47,6

Trichlor-acetophenon wäre als Vorstufe für den Triphenyl-vinylalkohol anzusehen.

Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin

Nach Versuchen von P. Damm

Eine Reihe von Versuchen, Pseudo-harnsäure aus Dialursäure durch Kondensation mit Harnstoff zu synthetisieren, führte nicht zum Ziele. Bemerkenswerterweise setzt sich aber sym. Dimethylharnstoff mit geschmolzener Dialursäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff um. Und zwar zu Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin.



Die Umsetzung ist kompliziert und verlangt eine Oxydation am mittleren C der Dialursäure. Sie erfolgt wegen der großen Bildungsfreudigkeit des vollsubstituierten Spirodihydantoins, und ist gerade deshalb von Interesse; sie schließt sich der Bildung des gleichen Stoffes beim Verschmelzen von 1,3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamid oder 1,3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylmethylamid mit Dimethyl-harnstoff an[1]).

Beim Eintragen von 1 g Dialursäure in 5 g geschmolzenen sym. Dimethyl-harnstoff entstand eine klare Schmelze, die gelbrot getönt war. In lebhaftem Strome wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei die Farbe langsam in Gelb überging. Die noch warme Schmelze wurde mit gleich viel Wasser aufgenommen. Es krystallisierten langsam lange, lanzettförmige

[1]) H. Biltz, Ber. 44, 295 (1911).

Blättchen vom Schmp. 228° (k. Th.); aus Alkohol zugespitzte Prismen vom gleichen Schmelzpunkte ohne Zersetzung. Fast ohne Zersetzung destillierbar. Mischschmelzpunkt mit Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin[1]) und Analyse erwiesen die Identität mit diesem.

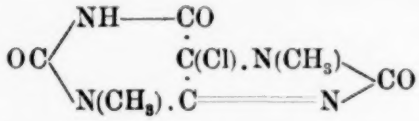
0,2001 g Subst.: 0,3310 g CO_2, 0,0948 g H_2O.

$C_9H_{12}O_4N_4$ Ber. C 45,0 H 5,0 Gef. C 45,1 H 5,3

Einwirkung von Natriumcyanid auf 3,7-Dimethyl-5-chlor-isoharnsäure

Nach Versuchen von L. Loewe

In den Chlorisoharnsäuren ist das Halogen sehr reaktionsfähig. Mit Wasser entstehen Harnsäureglykole, mit Alkoholen Glykolvolläther oder Glykolhalbäther oder, wenn Pyridin zur Bindung von Halogenwasserstoff zugesetzt wird, 5-Alkoxylisoharnsäuren. Es interessierte, zu prüfen, wie Natriumcyanid einwirkt. Wir wählten dazu die 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure.



10 g 3,7-Dimethyl-5-chlor-isoharnsäure wurde in kleinen Anteilen nach und nach in eine eisgekühlte Lösung von 5 g Natriumcyanid (2,1 g = 1 Mol.) in 25 ccm Wasser eingetragen. Es erfolgte eine lebhafte Umsetzung unter Gasentwicklung; aus der braunen Lösung schied sich ein braunroter Niederschlag ab. Er wurde nach Beendigung der Umsetzung und $^1/_4$-stündigem Stehen in Eis abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 2 g. Die Ausbeute war geringer, wenn weniger Natriumcyanid genommen wurde. Zur Entfernung etwa entstandenen Glykols wurde das Rohprodukt mit der etwa 10 fachen Menge kochenden Wassers gemischt und abgesogen. Nun wurde aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert. Sehr kleine Blättchen von rhombischem Umriß; gelb. Zersetzungspunkt etwa 400° nach beginnender Dunkelung von etwa 350° ab und Sinterbeginn von 370° ab.

[1]) E. Fischer, Ber. **30**, 3012 (1897); H. Biltz, Ber. **44**, 294 (1911).

Da der Stoff weder durch kochende konz. Salzsäure noch durch starke alkoholische Salzsäure, noch durch Ammoniak verändert wurde, entstanden Zweifel, daß bei der Umsetzung Cyan eingetreten ist. Schließlich zeigte sich, daß einfach 3,7-Dimethyl-harnsäure vorlag.

0,0942 g Subst.: 0,1511 g CO_2, 0,0389 g H_2O. — 0,1013, 0,1021 g Subst.: 25,4, (17°, 756 mm, 23-proz. KOH), 26,0 (18°, 745 mm, 23-proz. KOH) ccm N.

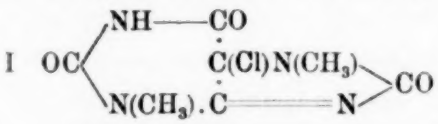
$C_7H_8O_3N_4$	Ber. C 42,8	H 4,1	N 28,6	
	Gef. „ 43,7	„ 4,6	„ 28,8,	28,7

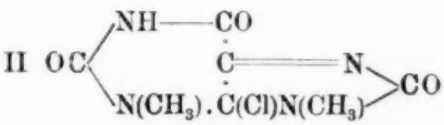
Die gelbe Farbe, die zunächst eine andere Verbindung vorgetäuscht hatte, beruht auf einer Beimengung, die sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen ließ. Natriumcyanid hatte einfach als Reduktionsmittel gewirkt.

Versuche zur Herstellung neuer Isoharnsäuren

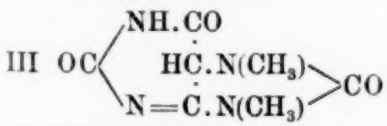
Nach Versuchen von H. Pardon

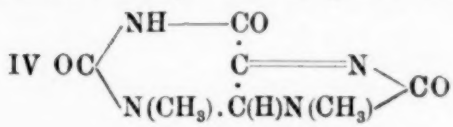
Chlorderivate von Isoharnsäuren, die sich von den gewöhnlichen Harnsäuren durch Verschiebung der Doppelbindung 4,5 nach 4,9 oder 5,7, oder 3,4 unterscheiden, sind in größerer Zahl bekannt. So 3,7-Dimethyl-5-chlor-Δ-4,9-isoharnsäure (Formel I) und 3,9-Dimethyl-4-chlor-Δ-5,7-isoharnsäure (Formel II). Auch einige entsprechende Alkoxylderivate wurden gefaßt.





Wiederholt wurde versucht, die zugrundeliegenden Isoharnsäuren selbst zu erhalten. Diese Bemühungen haben nur in zwei Fällen zum Ziele geführt. Es wurde die 7,9-Dimethyl-Δ-3,4-isoharnsäure (Formel III) aus 7,9-Dimethyl-8-thio-pseudoharnsäure bei Einwirkung von Jod in Gegenwart von Natriumhydrocarbonat gewonnen[1]). Und ferner die 3,9-Dimethyl-Δ-5,7-isoharnsäure (Formel IV) aus der





[1]) H. Biltz u. H. Bülow, Ann. Chem. 457, 103 (1927).

entsprechenden Chlorisoharnsäure[1]) (Formel II) bei Einwirkung einer Lösung von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat[2]).

Wir haben das zuletzt genannte Verfahren auf einige weitere Chlor-isoharnsäuren ausgedehnt, und zwar auf 3,7-Dimethyl-5-chlor-isoharnsäure (Formel I) und auf 1,3,7-Trimethyl-5-chlor-isoharnsäure, die beide leicht zugänglich sind. Zumal bei der zweiten hofften wir auf Erfolg, da gerade bei der 1,3,7-Trimethyl-harnsäure der Typus der Isoharnsäure in Derivaten verhältnismäßig beständig ist; allerdings hatten frühere Versuche mit verschiedenen Reduktionsmitteln, die eine Umlagerung weniger wahrscheinlich machten, nur die gewöhnliche 1,3,7-Trimethyl-harnsäure ergeben[3]).

Unsere neuen Versuche mit den beiden genannten Chlorisoharnsäuren führten bei Verwendung von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat, die sich in der 3,9-Reihe bewährt hatten, ebenfalls nur zu den normalen Harnsäuren. Wir verrieben ein Gemisch der Salze oder ihren Brei mit wenig Wasser oder ihre gekühlte, konz. Lösung mit den Chloriso-Verbindungen oder ließen Natriumjodid und Aceton einwirken.

Diese Mißerfolge sind nicht ohne Interesse; sie machen wahrscheinlich, daß Δ-4,9-Isoharnsäuren kaum darzustellen sein werden. Da nach den einleitend aufgeführten Beispielen Δ-5,7-Isoharnsäuren und Δ-3,4-Isoharnsäuren ersichtlich beständiger sind, locken Versuche mit den Chloriso-Verbindungen von 1,9-Dimethyl-harnsäure, 1-Methyl-9-äthyl-harnsäure, 1,3,9-Trimethyl-harnsäure und 1,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure, bei denen das Krzikallasche Gemisch von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat zu Isoharnsäuren führen könnte.

---

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **457**, 135, 160 (1927).

[2]) Daß dies Gemisch anders wirkt als Kaliumjodid allein, zeigte sich neuerdings bei Umsetzungen von 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure. Im ersteren Falle entstand als Reduktionsprodukt Harnsäure, mit Kaliumjodid aber 9-Acetyl-harnsäure; H. Biltz u. H. Pardon, dies. Journ. [2] **140**, 215, 222 (1934).

[3]) H. Biltz, Ber. **43**, 3561 (1910).

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Die Gewinnung von 2,4,6-Triaminotoluol-Chlorhydrat

Von **Fr. Hein** und **Fr. Wagner**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 27. Februar 1935)

Es wurde ausgegangen von 2,4,6-Trinitrotoluol, das in guter Qualität zur Verfügung stand. Schmelzpunkt wie angegeben 81°. Die Reduktion nach der von Weidel[1]) angewandten Methode mit Zinn und Salzsäure befriedigte nicht, da infolge hydrolytischer Spaltung zu leicht Verluste eintraten und Ammonchlorid entstand. Nach gleichfalls unbefriedigenden Reduktionsversuchen mit Natriumsulfhydrat[2]) bzw. Zinn(2)-chlorid in Alkohol[3]) gelang es schließlich, das Triaminotoluol-Chlorhydrat in besserer Ausbeute mittels Stannochlorwasserstoffsäure in Eisessig nach Dimroth[4]) herzustellen.

Die Präparation wurde folgendermaßen durchgeführt: 240 g Zinnchlorür $SnCl_2 + 2H_2O$ wurden mit 600 ccm Eisessig übergossen und so lange mit Salzsäuregas behandelt, bis eine klare Lösung entstand. In diese Lösung wurden 10 g Nitrokörper portionsweise zugegeben, wobei Temperaturanstieg über 40° vermieden wurde. Die anfangs gelblich gefärbte Lösung trübte sich und es fiel das Zinndoppelsalz aus:

$$[CH_3.C_6H_2.(NH_2)_3]_2.H_2SnCl_6.$$

---

[1]) Monatsh. **19**, 224 (1898).
[2]) Witt u. Kopetschni, Ber. **45**, 1136 (1912).
[3]) R. Anschütz u. Fr. Heusler, Ber. **29**, 2161 (1896).
[4]) Ber. **28**, 1412 (1895).

Nach beendeter Eintragung blieb das Reaktionsprodukt etwa 8 Stunden stehen bzw. es wurde 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wurde filtriert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung weiter nach Palmer und Brenke[1]) mit H_2S entzinnt.

Die quantitative Ausfällung des Zinns gelang erst nach reichlichem Zusatz von $NaHCO_3$, das die nach

$$SnOCl_2 + 2H_2S \longrightarrow SnS_2 + H_2O + 2HCl$$

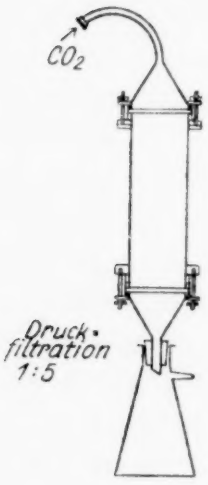


Fig. 1

entstandene freie Säure neutralisierte. Der SnS_2-Niederschlag wurde nach Zusatz von Kieselgur filtriert und 2-mal mit 25 ccm Alkohol (96 %) gewaschen. Zur Beschleunigung der Filtration wurde in einem geschlossenen, starkwandigen Gefäß mit einem CO_2-Überdruck von 2 Atm. gearbeitet (vgl. nebenstehende Figur).

Das klare gelbe Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und bei Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt, wobei das Triaminotoluol-Chlorhydrat in Form einer weißen, gelegentlich leicht gelb-bräunlichen Masse ausfiel, die abgesaugt, mit Alkohol (99 %) und reinem Äther gewaschen, im Exsiccator über $CaCl_2$ und Natronkalk getrocknet wurde. Ausbeute 6,0 g Chlorhydrat ~ 55,5 % d. Th. Bei Verwendung äquivalenter $SnCl_2$-Mengen betrug die Ausbeute höchstens 46,3 % d. Th.[2]).

Die folgenden Analysen sind stets an rein weißen Produkten ausgeführt worden.

Das Cl wurde fällungsanalytisch nach Volhard bestimmt[3]).

---

[1]) Ber. **29**, 1346 (1896).

[2]) Ähnliche Beobachtungen haben Thiele u. Escales am Dinitrostilben [Ber. **34**, 2843 (1901)] und Pfeiffer u. Sergiewskaja am p-Nitrostilben [Ber. **44**, 1110 (1911)] gemacht.

[3]) Die Halogenbestimmung nach Mohr litt daran, daß die zu untersuchende Lösung im Verlauf der Titration durch Zersetzungsprodukte der Base braun gefärbt wurde, was das Erkennen des Umschlages erschwerte.

	Einwaage	Verbrauch n/10-$AgNO_3$	% Cl
Präp. mit Al. I–Ae I-Gemisch (1 : 1) u. Ae I gewaschen, über 30-proz. KOH u. $CaCl_2$ getrocknet[1]) . . .	0,0292 g	3,30 ccm	40,0
Präp. über P_2O_5 getrocknet . . .	0,0775 g	9,03 „	40,7
Präp. aus Methylalkohol umkrystallis.	0,0706 g	8,20 „	40,7
	0,0706 g	8,10 „	40,2
	0,0706 g	8,15 „	40,4
ber. f. $CH_3.C_6H_2.(NH_2)_3$, 3 HCl, H_2O	M.-G. 264,5		40,3
ber. f. $CH_3.C_6H_2.(NH_2)_3$, 3 HCl . .	M.-G. 246,5		43,2

Wassergehaltsbestimmung

Die H_2O-Bestimmung wurde 1. bei 20° im Vakuum, 15 mm im Exsiccator; 2. in der Trockenpistole bei 67° (Siedepunkt von Methanol) und 15 mm Vakuum durchgeführt.

	Einwaage	Wasser	% H_2O
Präp. 46 Stdn. über P_2O_5 i. V. 15 mm bei 20° bis zur Gewichtskonst. getrockn.	1,1278 g	0,0732 g	6,5
Präp. 32 Stdn. über P_2O_5 i. V. 15 mm bei 60° bis zur Gewichtskonst. getrockn.	0,4155 g	0,0279 g	6,7
ber. für $CH_3.C_6H_2.(NH_2)_3$, 3 HCl, H_2O			6,8

Gesamtanalyse eines Präparates, das über 30-prozent. KOH und $CaCl_2$ getrocknet war

	Einwaagen	Analytische Daten	%-Gehalt	ber.[2]) %	ber.[3]) %
Cl-Analyse nach Volhard	0,0275 g	3,10 ccm n/10-$AgNO_3$	40,0	40,3	—
N-Best. mikro-analyt.	4,408 mg	0,615 ccm N (747 mm bei 22°)	15,9	15,9	—
H-Best. „ „	4,508 mg	2,440 mg H_2O	6,0	6,0	—
C-Best. „ „	4,508 mg	5,230 mg CO_2	31,1	31,7	—
H_2O: 29 Stdn. über P_2O_5 i. V. 15 mm bei 20° zur Gewichtskonst. getr.	0,3567 g	0,0247 g Verlust	6,9	6,8	—
Cl-Best. der trocknen Subst. nach Volhard	0,0651 g	7,80 ccm n/10-$AgNO_3$	42,7	—	43,2

[1]) Auswaschen mit Alkohol I allein verminderte ebenso wie Umkrystallisieren aus Wasser den Chlorgehalt, was wohl auf teilweise Abspaltung von Salzsäure zurückzuführen ist. Versuche, die Zusammensetzung azidimetrisch zu ermitteln, ergaben zu niedrige Cl-Werte.

[2]) Für $CH_3.C_6H_2(NH_2)_3.3HCl.1H_2O$ (Mol.-Gew. 264,5).

[3]) Für $CH_3.C_6H_2(NH_2)_3.3HCl$ (Mol.-Gew. 246,5).

Danach wird zunächst das Monohydrat des Triaminotoluol-Trichlorhydrates erhalten.

Bei der Schmelzpunktbestimmung im Kullmann-Block zeigten sich folgende Erscheinungen an der lufttrocknen Substanz.

Temperatur	Aussehen der Substanz
100°	weiß
150	gelblich, Anfang der Zersetzung
180	gelb
250	dunkelgelb
280	rötlich-gelb
320	deutliche Zersetzung; Sublimation
350	dunkelbraun

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

2-Cyclopentyl-äthanol-1

Von **Walter Hückel** und **Werner Gelmroth**

(Eingegangen am 11. März 1935)

Zum Vergleich mit den isomeren 1-Äthyl-cyclopentanolen-2 benötigten wir das 2-Cyclopentyläthanol-1 C_5H_9–CH_2–CH_2OH, das bei den in der betreffenden Arbeit durchgeführten Versuchen[1]) an Stelle der Äthylcyclopentanole hätte entstehen können. Es wurde auf folgendem Wege dargestellt: Cyclopentanon (50 g) wurde nach Reformatzky[2]) mit Bromessigsäuremethylester umgesetzt und der gebildete Oxyester (etwa 25 g) mit Bromwasserstoff–Eisessig und Zink nach Wallach[3]) behandelt. Dabei bildete sich — anders als Wallach angibt — hauptsächlich ungesättigter Ester. Dieser wurde destilliert (12 g) und in alkoholischer Lösung mit 0,6 g Platinoxyd als Katalysator hydriert (Aufnahme 2 Liter Wasserstoff in 20 Min.). Der gesättigte Cyclopentylessigsäureester (10 g) wurde in absolut alkoholischer Lösung (50 ccm) mit Natrium (9 g) nach Bouveault[4]) reduziert. Ausbeute an 2-mal destilliertem Cyclopentyläthanol 4,2 g, $Sdp._{770}$ 183—184°; daneben 1,8 g Cyclopentylessigsäure.

Cyclopentyläthanol. $d_4^{22,3} = 0{,}9189$, $n_\alpha^{22,8} = 1{,}45423$, $n_{He}^{22,8} = 1{,}45647$, $n_\beta^{22,7} = 1{,}46227$.

	M_α	M_{He}	M_β
Gef.	33,66	33,81	34,17
Ber.	33,71	33,85	34,21
EM	−0,05	−0,04	−0,04

[1]) W. Hückel u. W. Gelmroth, Ann. Chem. **514**, 233 (1934), besonders S. 246 ff. „Tritylierung" usw.

[2]) Wallach, Ann. Chem. **347**, 324 (1906).

[3]) Wallach, Ann. Chem. **353**, 304 (1907).

[4]) Bouveault u. Blanc, Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 669 (1904).

Der Geruch des Alkohols ist ähnlich dem Geruch des gewöhnlichen primären Isoamylalkohols.

2,990 mg Subst.: 8,07 mg CO_2, 3,24 mg H_2O.

$C_7H_{14}O$ Ber. C 73,61 H 12,47 Gef. C 73,61 H 12,12

Saures Phthalat, zunächst ölig, wird beim Erwärmen unter Petroläther krystallin. Schmp. 73,5° (aus Petroläther, Sdp. 60 bis 70°).

2,980 mg Subst.: 7,53 mg CO_2, 1,84 mg H_2O.

$C_{15}H_{18}O_4$ Ber. C 68,67 H 6,92 Gef. C 68,91 H 6,91

Phenylurethan, Schmp. 47,5° aus Petroläther (Sdp. 40°).

3,725 mg Subst.: 0,204 ccm N_2 (20°, 732 mm).

$C_{14}H_{19}O_2N$ Ber. N 6,01 Gef. N 6,14

p-Nitrobenzoat, Schmp. 27° (aus Petroläther Sdp. 30—40°).

4,410 mg Subst.: 0,216 ccm N_2 (21,5°, 732 mm).

$C_{14}H_{17}O_4N$ Ber. N 5,32 Gef. N 5,46.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Zur Kenntnis der Wurtzschen Synthese

Von **Walter Hückel, Agnes Kraemer**[1]) u. **Friedrich Thiele**[1])

Mit einer Figur

(Eingegangen am 11. März 1935)

Die Wurtzsche Synthese ist nicht nur eine praktisch wichtige Methode, welche die Struktur der durch sie gebildeten Kohlenwasserstoffe klar erkennen läßt, sondern sie ist auch didaktisch von großem Wert, weil man mit ihrer Hilfe zeigen kann, wie man planmäßig durch Synthese den Bau von Kohlenstoffketten erschließt. In der organischen Vorlesung läßt sich auf diese Synthese der einfachste Strukturbeweis aufbauen für den denkbar einfachsten Fall der Strukturisomerie, der Isomerie von n-Butan und Isobutan.

n-Butan ist auf zwei Wegen synthetisierbar:

1. $2\,CH_3—CH_2—Br + 2\,Na = CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + 2\,NaBr$

Butan erscheint danach als „Diäthyl".

2. $CH_3—CH_2—CH_2—Br + CH_3Br + 2\,Na = CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + 2\,NaBr$

Butan erscheint danach als Methyl-propan, und zwar als endständig methyliertes Propan.

Isobutan ist nach Wurtz nur auf einem Weg zu gewinnen:

$$CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + CH_3Br + 2\,Na = CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + 2\,NaBr$$

Isobutan erscheint danach als mittelständig methyliertes Propan.

---

[1]) A. Kraemer, Staatsexamensarbeit Greifswald 1933/34; F. Thiele, Staatsexamensarbeit Greifswald 1934/35.

Mit diesen Synthesen ist gleichzeitig der Beweis für die Struktur der beiden Propylbromide geliefert. Die Benutzung der Bromide für diese Ableitungen ist didaktisch deshalb geboten, weil sie durch unmittelbare Substitution aus den Kohlenwasserstoffen hervorgehen, während die Jodide nur auf Umwegen zu erhalten sind.

Die als Schulbeispiele für die Benutzung des Substitutionsprinzips zur Ermittlung von Strukturen so brauchbaren einfachsten Synthesen sind aber bisher noch nicht beschrieben worden. Sie wurden deshalb durchgeführt, wobei zunächst der Hauptwert auf die durch Synthese entstehenden gesättigten Kohlenwasserstoffe gelegt wurde (1. Versuchsserie, A. Kraemer). In Erweiterung dieser Untersuchungen wurde ein Vergleich der Bromide und Chloride in ihrem Verhalten bei denjenigen Synthesen, die von einem Halogenid ausgehen, angestellt und dabei auch auf andere Kohlenwasserstoffe, die bei der Reaktion entstehen, geachtet (2. Versuchsserie, F. Thiele).

Diese Vergleiche sind dadurch erschwert, daß die Versuche nicht immer genau reproduzierbar sind. Wurden dieselben Versuche mehrere Male rasch hintereinander ausgeführt, so erhielt man praktisch die gleichen Ergebnisse. Lag aber längere Zeit zwischen den einzelnen Versuchen, so zeigten sich häufig erhebliche Abweichungen. So gelang zu einer Zeit in einer neu in Benutzung genommenen Apparatur die früher mit einer Ausbeute von 40% geglückte Synthese des Butans aus Äthylbromid mit Kalium–Natriumlegierung auf keine Weise, trotz mannigfaltigster Variation der Versuchsbedingungen und Verwendung von Äthylbromidpräparaten verschiedenster Herkunft, Reinigung und Trocknung; es entstand nur Äthan[1]). Einige Wochen später gelang die Synthese in der gleichen Apparatur, die inzwischen zu andern, geglückten Synthesen benutzt worden war, mit 29% Ausbeute.

Es läßt sich aber aus den Vergleichen mit Sicherheit entnehmen, daß die Bromide bessere Ausbeuten an synthetischen Kohlenwasserstoffen geben als die Chloride; Methylchlorid war

[1]) Bei diesen Versuchen war gleichzeitig die Temperatur, bei der die Reaktion einsetzte, mit 80—90° viel höher als bei allen übrigen Versuchen.

unter den Bedingungen der Versuche nicht in Reaktion zu bringen.

Die Versuche wurden in der nachstehend abgebildeten Apparatur ausgeführt. Diese wurde sorgfältig getrocknet und mit Wasserstoff gefüllt. Als Metall wurde Natrium, und falls dieses nicht reagierte, Kalium–Natriumlegierung zur Anwendung gebracht. Das Natrium wurde durch Schütteln mit siedendem, trocknem Xylol im Reaktionsgefäß selber in einen möglichst feinverteilten Zustand gebracht; auch die Kalium–Natriumlegierung — 2 Gewichtsteile Kalium auf 1 Gewichtsteil Natrium — wurde im Reaktionsgefäß selbst bereitet. Trotzdem ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß sich durch Spuren von Feuchtigkeit ein wenig Hydroxyd gebildet hat. Die zur Reaktion gebrachten Alkylhalogenide — teils Präparate von Schering-Kahlbaum, teils Präparate eigener Anfertigung — waren mit konz. Chlorcalciumlösung, Wasser und Sodalösung durchgeschüttelt, mehrere Tage über Calciumchlorid getrocknet, destilliert und z. T. nochmals über Phosphorpentoxyd getrocknet worden. Sie wurden in das obere Gefäß gefüllt oder destilliert und aus diesem in das Reaktionsgefäß hineindestilliert, das mit Kohlensäureschnee und Aceton gekühlt wurde. Dann wurde das Reaktionsgemisch langsam erwärmt bis zu der Temperatur, bei der Reaktion eintrat. Um ein vorzeitiges Überdestillieren nicht umgesetzten Alkylhalogenids zu verhüten, wurde nunmehr der obere Teil des Gefäßes mit Kohlensäureschnee gekühlt. Soweit die Versuche in Lösungsmitteln ausgeführt wurden, gelangten 20—40 ccm des Lösungsmittels (in den meisten Fällen Xylol) zur Verwendung.

Die entstehenden Kohlenwasserstoffe wurden, soweit sie Gase sind, nach beendeter Reaktion mit Wasserstoff aus dem Reaktionsgefäß herausgespült und durch ein mit Kohlensäureschnee gekühltes Gefäß geleitet. Dort werden Propan, Propen, Butan und Isobutan zurückgehalten; Äthan und Äthylen gelangen, mit Wasserstoff gemischt, in ein Gasometer. Die kondensierten Gase werden dann bis zur Temperatur einer Eis–Kochsalz-Mischung erwärmt; dabei gehen Propan und Propen fort. Isobutan und Butan, die zurückbleiben, können auf Grund ihrer Siedepunkte von begleitenden Alkylhalogeniden getrennt werden; ist Methylbromid (Sdp. + 4,5°) neben n-Butan (Sdp. 0°)

vorhanden, so ist mehrfache Destillation, die durch Eiswasser geregelt wird, erforderlich. Hexan bleibt, in Xylol gelöst, im Reaktionsgefäß zurück und wird daraus durch fraktionierte Destillation, zuletzt über Natrium, gewonnen. Auf diese Weise ist eine angenähert quantitative Trennung der an den Reaktionen beteiligten Stoffe verhältnismäßig einfach durchzuführen.

Die quantitative Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe erfolgte durch Verbrennung im Gemisch mit Wasserstoff in der Explosionspipette und Absorption des gebildeten Kohlendioxyds. Butan und Isobutan wurden durch Siedepunkt und durch Molekulargewichtsbestimmung identifiziert. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurden teils durch Hydrierung über Platinasbest (A. Kraemer), teils durch Absorption in Bromwasser und zur Kontrolle auch nach beiden Methoden bestimmt (F. Thiele).

Bei der Wurtz-Fittigschen Synthese hat man schon nach den Beobachtungen von Wurtz außer mit der Entstehung der synthetischen Kohlenwasserstoffe auch mit der Bildung von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen, wie sie die zur Reaktion gebrachten Halogenalkyle besitzen, zu rechnen. Beispielsweise ist bei Anwendung von Äthylbromid neben Butan auch Äthylen und Äthan zu erwarten. Die Ursache der Bildung solcher Kohlenwasserstoffe ist nach den Untersuchungen von Schorigin[1]) und Schlubach[2]) einmal in einer Disproportionierung von Radikalen, z. B. $2C_2H_5 = C_2H_6 + C_2H_4$ zu suchen, oder sie ist durch eine Zersetzung der intermediär entstehenden Natriumalkyle bedingt $2C_2H_5{-}Na = 2Na + C_2H_6 + C_2H_4$. Schließlich kann auch das Lösungsmittel in die Reaktion eingreifen und zur Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe führen nach dem Schema: $C_6H_6 + C_2H_5{-}Na = C_6H_5Na + C_2H_6$; aus $C_6H_5Na + C_2H_5Br$ kann dann außerdem $C_6H_5C_2H_5$ entstehen usw.

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben fast durchweg ein Mengenverhältnis von gesättigtem zu ungesättigtem Kohlenwasserstoff, das wesentlich größer als 1 : 1 war. Es ist daher

[1]) Ber. **40**, 3111 (1907); **41**, 2711, 2717 (1908).
[2]) Ber. **52**, 1910 (1919); **55**, 2889 (1922).

anzunehmen, daß das Lösungsmittel mitreagiert hat. Tatsächlich wurde auch in einem Falle, in dem das Xylol aufgearbeitet wurde, eine nennenswerte Menge von wesentlich über 140° siedenden Kohlenwasserstoffen gefunden, die höchstwahrscheinlich ein Gemisch von höher alkylierten Xylolen sind. Bei den Isopropylhalogeniden entstehen außer Propan und Propylen auch noch Gase, die nicht durch feste CO_2 verdichtet werden, ungesättigt sind, und daher wohl Äthylen, vielleicht auch Äthan oder Methan enthalten.

Beschreibung der Durchführung der Versuche

Die Durchführung der Versuche geschah in folgender Weise: Die Apparatur wurde zunächst vollständig mit Wasser-

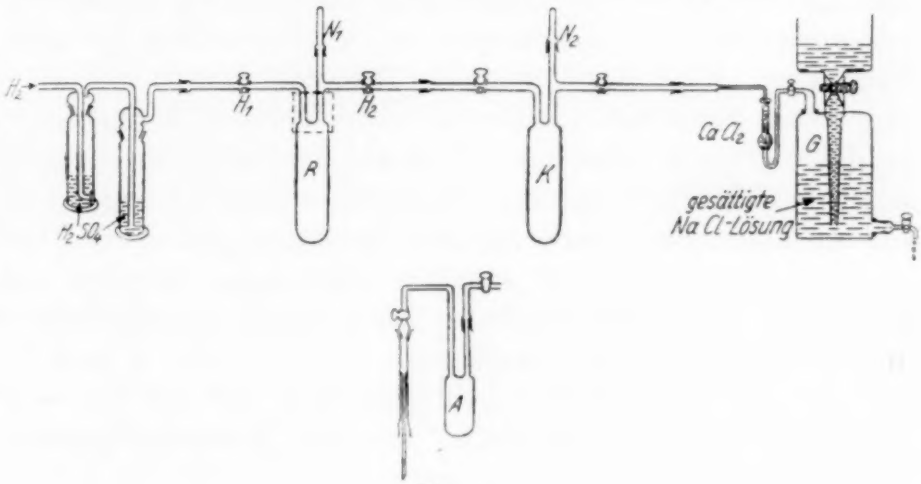


Fig. 1

stoff gefüllt. Dann wurde der Hahn H_2 geschlossen und gleichzeitig die Hülse N_1 vom Reaktionsgefäß R entfernt. Dann wurden Lösungsmittel und Metall eingefüllt. Die Hülse N_1 wurde nun wieder aufgesetzt unter gleichzeitiger Öffnung von H_2. Das Natrium wurde nach dem von J. W. Brühl angegebenen Verfahren zerstäubt[1]), indem es unter dem Lösungsmittel geschmolzen und dann heftig geschüttelt wurde. Um einen vorzeitigen Beginn der Reaktion zu vermeiden, wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes mittels fester Kohlensäure auf −80° abgekühlt. Die Einfüllung des Halogenids geschah dann meist so,

[1]) J. W. Brühl, Ber. **35**, 3516 (1912), Anmerkung.

daß die Substanz im Aufsatzgefäß (*A*) abgewogen und dann aus diesem in das Reaktionsgefäß überdestilliert wurde. Die dabei im Aufsatzgefäß zurückbleibende Substanz wurde jedesmal zurückgewogen. Das Aufsatzgefäß wurde nun wieder durch die Hülse N_1 ersetzt und die Apparatur noch einmal gut mit Wasserstoff durchgespült. Die Apparatur wurde jetzt mit dem Gasometer verbunden, der Wasserstoffstrom abgestellt und der Hahn H_1 geschlossen. Darauf ließ man das Reaktionsgemisch sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und beschleunigte die Reaktion nötigenfalls durch Erhitzen in einem Paraffinbade. Das Kondensationsgefäß war während der ganzen Dauer des Versuches durch ein geeignetes Kältegemisch stark gekühlt (Kohlensäureschnee oder Eis–Kochsalz). Die am oberen Teil des Reaktionsgefäßes angebrachte Messinghülse war mit fester Kohlensäure gefüllt, diente also als Rückflußkühler. Nach Beendigung der Reaktion wurden die in der Apparatur verbliebenen Gasreste durch Wasserstoff quantitativ in das Gasometer überführt. Enthielt das Kondensationsgefäß einen bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoff, so wurde jetzt die Apparatur mit einem zweiten Gasometer verbunden. Das kondensierte Gas wurde langsam verdampfen gelassen und die in der Apparatur verbleibenden Gasreste mittels Wasserstoff in den Gasometer überführt.

Zu den Gasanalysen ist zu bemerken, daß die Volumina der aufgefangenen Gasgemische stets auf Normalbedingungen reduziert wurden.

Von den zahlreichen Versuchen seien einige Versuchsprotokolle wiedergegeben.

I. Reaktion zwischen Äthylchlorid und einer Legierung von K–Na in 40 ccm Xylol (F. Thiele)

Äthylchlorid, dargestellt aus Alkohol, Chlorwasserstoff und Zinkchlorid. Reinigung durch Waschen mit Wasser und konz. Schwefelsäure.

Angewendet 2170 ccm C_2H_5Cl, wiedergewonnen (s. weiter unten) 58 ccm, in Reaktion getreten mithin 2112 ccm (ber. auf 0°, 760 mm).

Theorie: 1056 ccm C_4H_{10} oder 2112 ccm $C_2H_6 + C_2H_4$.

Erhalten: Erstes Gasometer:

Leichtflüchtige Gase + Wasserstoff (C_2H_6, C_2H_4, H_2) 2435 ccm.

Zweites Gasometer:

Schwerflüchtige Gase + Wasserstoff (C_4H_{10}, C_2H_5Cl, H_2) 1270 ccm.

Abgemessen (ccm)	98,0	95,4	98,8	
Nach Behandlung mit Bromwasser	93,4	91,0	94,1	
Äthylen	4,6	4,4	4,7	
Ber. auf 2435 ccm	114	112	116	Mittel: 114 ccm = 5,5% Äthylen

Vom Äthylen befreites Gas 2321 ccm

Abgemessen (ccm)	19,8	16,3	19,6	
Mit O_2-Überschuß explodiert . .	59,9	75,1	64,3	
Nach der Absorption von CO_2 .	48,5	65,6	53,0	
CO_2	11,4	9,5	11,3	
Entspricht Äthan	5,7	4,75	5,65	
Ber. auf 2321 ccm	669	667	670	Mittel: 672 ccm = 32% Äthan

Verseifung des Äthylchlorids durch 7-stündiges Schütteln mit Kalilauge (1:1) in der Gaspipette.

Abgemessen (ccm) . . .	85,2	
Nach der Verseifung . .	81,3	
C_2H_5Cl	3,9 ccm;	ber. auf 1270 ccm = 58 ccm Äthylchlorid

Gasvolumen ohne Äthylchlorid 1212 ccm

Abgemessen (ccm)	20,4	20,2	
Mit O_2-Überschuß explodiert . .	67,1	70,0	
Nach der Absorption von CO_2 .	58,4	61,3	
CO_2	8,7	8,7	
Entspricht Butan	2,18	2,18	
Ber. auf 1212 ccm	130	131	Im Mittel 130,5 = 12% Butan

II. n-Butan aus Methylbromid + Propylbromid (A. Kraemer)

20 g Natrium in 30 ccm Xylol, 24 g CH_3Br, 32 g n-C_3H_7Br.

Theorie: 5850 ccm C_4H_{10} oder 5850 ccm (C_3H_6 + C_3H_8), oder 2925 ccm C_2H_6, oder 9,1 g C_6H_{14}.

Reaktion bei 30°; es muß gelegentlich gekühlt werden.

	1. Versuch	2. Versuch
In Kältemischung nicht kondensierbares Gas (C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, H_2)	3,1 Liter	3,1 Liter
Davon abgemessen	82,6 ccm	82,0 ccm
Nach dem Überleiten über Pt-Asbest	68,6	68,2
	14,0	13,8

Entspricht Propylen in 100 ccm . .	16,94	16,83
C_3H_6 insgesamt	525 ccm	525 ccm

= 9 % Propylen der theor. Ausbeute von $C_3H_6 + C_3H_8$

Propan wurde nicht bestimmt.

Nach dem Kondensieren in Kohlensäureschnee hinterblieben 1,1 Liter Gas von den 3,1 Litern ($C_2H_6 + H_2$)

Davon abgemessen	14,8	15,0
Mit Sauerstoff	59,4	65,8
Nach der Explosion	35,2	41,3
Nach der Absorption mit KOH . .	34,1	40,2
	1,1	1,1
Entspricht Äthan in 100 ccm . . .	3,03	3,03
Insgesamt	93 ccm	93 ccm

= 3 % Äthan

Aus Kältemischung erhaltenes, in Eiswasser destilliertes Butan, Sdp. $-1{,}5°$ bis $0°$:

Mit Wasserstoff verdünnt auf . . .	2,5 Liter	2,4 Liter
Davon abgemessen	15,4	15,0
Mit Sauerstoff	86,2	87,4
Nach der Explosion	65,2	61,2
Nach der Absorption mit KOH . .	54,4	50,2
CO_2	10,8	11,0
Entspricht Butan in 100 ccm . . .	17,53	18,33
C_4H_{10} insgesamt	435 ccm	435 ccm

= 7,5 % Butan

Molekulargewichtsbestimmung des mehrfach umdestillierten Butans

m	51,4259	51,2547
m'	51,7695	51,5942
m = Gewicht des luftgefüllten Kolbens W	345,14	344,47
m' = „ „ dampfgefüllten Kolbens b	755 mm	755 mm
W = „ „ wassergefüllten Kolbens t	24,0°	24,0°
b = Barometerstand, d = Dichte (auf Luft bezogen) d	1,9948	1,99482
t = Temperatur, M = Mol.-Gew. M . .	57,74	57,75

Aus dem Xylol wurden bei beiden Versuchen 4 g Hexan vom Sdp. 69° herausdestilliert = 44 %.

III. Isobutan aus Methylbromid + Isopropylbromid (A. Kraemer)

10 g Kalium + 5 g Natrium in 40 ccm Xylol. 24 g CH_3Br, 32 g iso-C_3H_7Br.

Theorie: 5850 ccm C_4H_{10} oder 5850 ccm ($C_3H_6 + C_3H_8$) oder 2925 ccm C_2H_6, oder 9,1 g C_6H_{14}.

Reaktion bei 20—45°; weniger lebhaft als bei n-C_3H_7Br.

	I	II	III
In Kältemischung nicht kondensierbares Gas	3,75 Liter	3,75 Liter	3,75 Liter
Davon abgemessen	79,6 ccm	25,4 ccm	21,8 ccm
Nach dem Überleiten über Pt-Asbest	56,3	19,4	16,7
	23,3	6,0	5,1
Entspricht Propylen in 100 ccm	29,3	23,5	23,3
Insgesamt	1080 ccm	880 ccm	870 ccm
Ber. auf angewendete Substanz	18,5 %	15 %	15 %
		der theoret. Ausbeute an ($C_3H_6 + C_3H_8$)	

Propan wurde nicht bestimmt.

Nach dem Kondensieren in Kohlensäureschnee hinterblieben	2,2 Liter	2,6 Liter	2,6 Liter
Davon abgemessen	17,2 ccm	17,6 ccm	17,8 ccm
Mit Sauerstoff	97,6	86,8	88,8
Nach der Explosion	80,2	68,2	69,6
Nach der Absorption mit KOH	76,8	62,4	63,6
CO_2	3,4	5,8	6,0
Entspricht Äthan in 100 ccm	9,3	16,5	16,85
Insgesamt	205 ccm	430 ccm	435 ccm
	= 7 %	= 15 %	= 15 %

Aus Kältemischung erhaltenes, in auftauender Kältemischung destilliertes Isobutan, Sdp. −11,5° bis −9,5°:

2 Liter	2,5 Liter	2,4 Liter
= 34 %	= 43 %	= 41 %

Molekulargewichtsbestimmung:

m	52,0032	52,1154	51,6673
m'	52,3554	52,4637	52,0153
W	345,063	345,815	344,967
b	750 mm	750 mm	750 mm
t	24,0°	24,0°	24,0°
d	2,0145	2,011	2,012
M	58,3	58,22	58,24

Ergebnisse der Umsetzung einheitlicher Halogenide (F. Thiele). Ausbeuten in Prozent der Theorie

Substanz	Legierung	Lösungsmittel	Äthan	Äthylen	Propan	Propylen	Butan	Hexan	Verhältnis ges. Kohlenw. / unges. Kohlenw.
C_2H_5Br	K–Na	Xylol	22	—	—	—	—	—	—
„	„	„	23	—	—	—	—	—	—
„	„	„	25	—	—	—	—	—	—
„	„	„	29	—	—	—	—	—	—
„	„	„	26	3,5	—	—	—	—	8
„	„	„	14	1	—	—	—	—	15
„	„	„	27	2	—	—	29	—	13,5
„	„	„	33,5	3	—	—	27	—	12
C_3H_7Br	Na	„	—	—	11,5	7,5	—	55	1,55
„	„	„	—	—	8	6	—	65	1,3
CH_3Cl	K–Na	„	keine Reaktion				—	—	—
C_2H_5Cl	„	„	32	5,5	—	—	12	—	6
„	„	„	27	5	—	—	16	—	5,5
„	„	„	25	2	—	—	3,5	—	12,5
„	„	„	20,5	2	—	—	3,3	—	10
n-C_3H_7Cl	Na	„	—	—	22	11	—	18	2
„	„	„	—	—	19	7,5	—	24	2,5
„	„	„	—	—	21,5	10,5	—	23	2,1
$CH_3CHClCH_3$	K–Na	„	—	—	40	18,5	—	—	2,1
„	„	„	—	—	36,5	14	—	—	2,6
„	„	„	—	—	35,5	14	—	—	2,5
$CH_3CHBrCH_3$	„	„	—	—	45	10	—	—	4,4
n-C_3H_7Br	Na	Dekalin	—	—	21	8,5	—	36	2,5
„	„	keines	—	—	16,5	7	—	145	2,4
$CH_3CHBrCH_3$	K–Na	Dekalin	—	—	27,5	25	—	—	1,1
„	„	Benzol	?	?	40	31,5	—	—	1,3
			(A. Kraemer)						
CH_3Br	K–Na	Xylol	12,5	—	—	—	—	—	—
„	„	„	12,5	—	—	—	—	—	—
C_2H_5Br	„	„	nicht bestimmt	28	—	—	40	—	—
„	„	„	nicht bestimmt	28	—	—	40	—	—

Umsetzungen von Gemischen zweier Alkylbromide (A. Kraemer)

Substanz	Legierung	Lösungsmittel	Äthan	Äthylen	Propan	Propylen	Butan	Isobutan	Hexan	Reaktionstemperatur
$CH_3Br + C_2H_5Br$	K–Na	Xylol	7	9,5	15	—	28	—	—	20—30
$CH_3Br + C_2H_5Br$	„	„	7	9,5	15	—	28	—	—	20—30
$CH_3Br + n\text{-}C_3H_7Br$	„	„	3	—	—	9,4	7,5	—	44	30
„	„	„	3	—	—	9,4	7,5	—	44	30
$CH_3Br + i\text{-}C_3H_7Br$	„	„	7	—	—	18,5	—	34	—	20—40
„	„	„	15	—	—	15	—	43	—	20—40
„	„	„	16	—	—	15	—	41	—	20—40

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung der Universität Glasgow

Grignardieren aromatischer Sulfofluoride

Von **D. T. Gibson**

(Eingegangen am 22. Dezember 1934)

W. Steinkopf[1]), der als erster das Grignardieren der Sulfofluoride studiert hat, hat als Nebenprodukte Substanzen bekommen, die später von Gibson und Cowie[2]) als Methylendisulfone identifiziert worden sind ($C_6H_5SO_2CH_2SO_2C_6H_5$).

Obwohl die Entstehung eines solchen unerwarteten Produktes noch nicht völlig geklärt ist, macht das Erscheinen der III. Mitteilung Steinkopfs[3]), eine kurze Notiz über den Reaktionsmechanismus wünschenswert, weil sie einige Unrichtigkeiten[4, 5]) enthält, die später verwirrend wirken könnten.

1. Die Methylen-disulfoxyde sind nicht Nebenprodukte der Reaktion. Steinkopf (vgl. S. 194) bekam bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid „außer dem 2,4-Di-[methylsulfon]-1,3-dimethylbenzol der Formel VI, zwei fluorhaltige Körper vom Schmp. 135° und 272° ... die beide etwa auf die Formel $C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$ stimmende Analysenwerte gaben" (vgl. folgende Formeln).

Für die Verbindung vom Schmp. 135° schreibt er (S. 198):

$C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$	Ber. C 41,30	H 3,64	S 25,91
	Gef. „ 41,13	„ 4,52	„ 25,70

[1]) Dies. Journ. [2] **128**, 63 (1930).

[2]) Journ. chem. Soc., London **1934**, 46.

[3]) Dies. Journ. [2] **141**, 193 (1934).

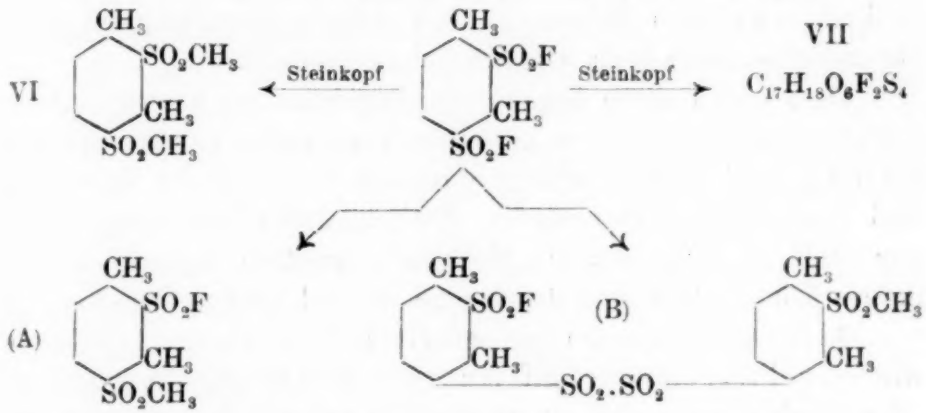
[4]) Ebenda S. 193 heißt es: „dem beim Erscheinen der II. Mitteilung noch unbekannten ... Methylendiphenyldisulfon". Diese Verbindung ist aber seit 40 Jahren bekannt (Beilstein, 4. Aufl. VI, 305).

[5]) Ebenda S. 199: 4,428 mg Subst.: 4,168 mg $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}O_4S_2$ Gef. S 16,1; 4,168 mg $BaSO_4$ entspricht jedoch S 12,9.

Für die Verbindung vom Schmp. 272° (das sogenannte Polymere):

$C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$	Ber. C 41,30	H 3,64	S 25,91
	Gef. „ 40,65	„ 3,75	„ 26,22



Die theoretischen Zahlen sind unrichtig. Steinkopf hat mit dem irrtümlichen Molekulargewicht 494 (statt 484) gerechnet.

Zu einer Formel $C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$ gehören die Zahlen:

Ber. C 42,2 H 3,72 S 26,5

Die gefundenen Zahlen stimmen also nicht mit der Formel $C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$ überein, sondern ließen sich für die Verbindung vom Schmp. 135° nach der Formel (A) $C_9H_{11}O_4FS_2$ auflösen. Der Schwefelgehalt ist allerdings etwas zu hoch.

Ber.	C 40,6	H 4,1	S 24,0
Gef. (Steinkopf)	„ 41,13	„ 4,52	„ 25,7

und für die Verbindung vom Schmp. 272° nach der Formel (B) $C_{17}H_{19}O_8FS_4$:

Ber.	C 41,0	H 3,6	S 25,7
Gef. (Steinkopf)	„ 40,65	„ 3,75	„ 26,22

Die Formel B wird durch die Entstehung von Di-p-tolyldisulfon bei der von uns ausgeführten Grignardierung des p-Toluol-sulfofluorides gestützt.

2. Steinkopf schlägt folgenden Reaktionsmechanismus vor (S. 194, Fußnote):

$$C_6H_5SO_2CH_3 + FSO_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5SO_2CH_2SO_2C_6H_5$$

Wir glauben, daß dies nicht der Fall ist, so wahrscheinlich das auch aussehen mag, weil bei 35° Methylmagnesiumjodid

nicht mit Methylphenylsulfon reagiert (keine Gasentwicklung) und bei höherer Temperatur daraus durch Reduktion Thiophenol entsteht.

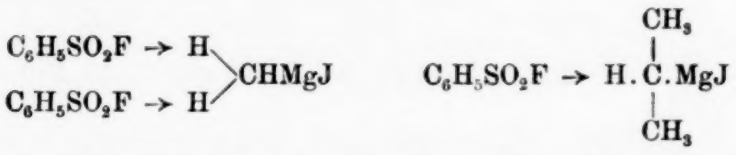
Auch das reaktionsfähigere Isomere, das Methylbenzolsulfinat, gab beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid und Benzolsulfofluorid kein alkalilösliches Produkt.

Dem gegen diese Argumente vorgebrachten Einwand, Methylphenylsulfon reagiere „in statu nascendi", ... eben anders als die einmal fertig gebildete Substanz, ist damit zu begegnen, daß ein solches nascierendes Methylphenylsulfon eben nicht der Stoff ist, den man als Methylphenylsulfon bezeichnet und dessen Konstitution man durch eine Formel wiedergeben kann.[1])

3. Insofern stimmen wir mit Steinkopf überein, als auch wir feststellten, daß nur Sulfofluoride Methylendisulfone geben. Wir glauben aber, daß es mindestens zwei Erklärungsmöglichkeiten gibt:

a) daß Sulfochloride sich mit Methylmagnesiumjodid umsetzen und das so entstehende Sulfojodid so leicht reduziert wird, daß kein Methylendisulfon entsteht. Dies ist jedoch deshalb nicht sehr wahrscheinlich, weil Sulfochlorid mit Methylmagnesiumbromid oder Äthylmagnesiumchlorid kein Methylendisulfon gibt;

b) daß es eine Zwischenverbindung gibt, deren Bildung durch die spezifische Koordinationskapazität des Fluors ermöglicht wird.



Eine solche Annahme läßt sich weder leicht beweisen noch widerlegen. Es ist aber bezeichnend, daß Methyl- und Äthylmagnesiumjodid Disulfone geben, Isopropylmagnesiumjodid jedoch nicht. In keinem Fall wurde Triphenylsulfonylmethan beobachtet; auch schlugen alle Versuche fehl, dergleichen Reaktionen mit Benzylfluorid, Benzoylfluorid oder Fluorbenzol zu verwirklichen; obwohl Bisäthylsulfonmethan sich leicht aus Äthansulfofluorid und Methylmagnesiumbromid bereiten läßt.

[1]) Vgl. Hückel, „Theoretische Grundlagen" II. Aufl., Bd. I, S. 256.

Vor vielen Jahren hat Otto[1]) auf folgendem Weg

$$C_6H_5SO_2CH_2J + Na.SO_2C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5SO_2)_2CH_2$$

versucht, Methylendisulfonderivate darzustellen, aber ergebnislos.

Da wir vermuteten, daß das Zwischenprodukt beim Grignardieren von Sulfofluoriden vielleicht $FCH_2SO_2C_6H_5$ wäre, haben wir die entsprechende Chlorverbindung mit $C_6H_5SO_2MgJ$ (aus Äthylmagnesiumjodid und Benzolsulfofluorid bereitet) behandelt.

Auffallenderweise bekamen wir dadurch eine Chlorverbindung vom Schmp. 138°, die sich mit alkalischem Sulfit leicht zu Bisphenylsulfonylmethan (Mischprobe 121°) reduzieren läßt.

Mit dieser Reaktion haben wir schließlich geglaubt, den Mechanismus erklären zu können, weil bei Steinkopfs Versuchsanordnung der Überschuß von Methylmagnesiumjodid Reduktionsmittel sein könnte.

Diese Erklärung erwies sich aber als unwahrscheinlich, weil wir dann feststellten, daß die Ausbeute von Bisphenylsulfonylmethan besser ist, wenn man keinen Überschuß von Methylmagnesiumjodid anwendet.

Beschreibung der Versuche

Bei allen Versuchen, bei denen die Entstehung von Methylendisulfon beim Grignardieren der Sulfofluoride zu erwarten war, wurde das Produkt folgenderweise gesucht. Nach Zersetzen und Ausäthern der Grignardlösung wurde die Ätherlösung wiederholt mit Alkali extrahiert, der alkalische Auszug durch Erwärmung von Äther befreit, gekühlt und filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Bei Anwesenheit von Methylendisulfon entsteht ein weißer Niederschlag, der sich aus Alkohol oder Wasser gut krystallisieren läßt.

Methylphenylsulfon und Methylmagnesiumjodid

Als das trockne Sulfon zu der Grignardlösung hinzugefügt wurde, war keine Gasentwicklung zu beobachten. In siedender Xylollösung entstand aber Thiophenol, das durch seinen Geruch und den Schmelzpunkt des Diphenyldisulfids (61° Mischprobe) identifiziert wurde.

---

[1]) Ber. **21**, 654 (1888).

Chlormethylphenylsulfon

Zu der Grignardlösung (aus 1,3 g Äthyljodid) fügt man zuerst Benzolsulfofluorid (2 g) und nach einigen Minuten (Chlormethylphenylsulfon (1,2 g) hinzu. Heftige Gasentwicklung und Abscheidung eines weißen Niederschlages. Der alkalische Auszug der ätherischen Schicht enthält eine Chlorverbindung Schmp. 138°, die sich leicht mit alkalischem Sulfit zu Bisphenylsulfonmethan (Mischprobe 121°) reduzieren läßt.

Benzolsulfofluorid und Äthylmagnesiumjodid

Nach Zersetzung der Grignardlösung gab die ätherische Lösung nach kurzem Stehen Krystalle Schmp. 100° (Mischprobe mit Bisphenylsulfonyläthan).

p-Toluolsulfofluorid und Isopropylmagnesiumjodid. Das einzige faßbare Produkt war Di-p-tolyl-α-disulfon, Schmp. 220—224°.

p-Toluolsulfofluorid und Methylmagnesiumjodid ergaben Bis-p-tolylsulfonmethan[1]), Schmp. 136°.

Benzolsulfonfluorid und Überschuß von Methylmagnesiumjodid

In zwei Parallelversuchen wurde Benzolsulfofluorid (3 Mol.) mit a) fünf, b) 30 Mol. Methylmagnesiumjodid behandelt.

Bei a) war die Ausbeute 10% d. Th., bei b) weniger als 1%.

Äthansulfofluorid und Methylmagnesiumbromid wurden im molaren Verhältnis angewandt. Nach dem Zersetzen uud Extrahieren mit Alkali gab der Auszug beim Ansäuren mit Essigsäure einen Niederschlag von feinen Krystallen, die sich leicht aus heißem Wasser umkrystallisieren ließen und mit einem anderen Präparat von Bisäthylsulfonmethan keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

---

[1]) Ann. Chem. **394**, 348 (1912).

Grignardieren aromatischer Sulfofluoride

Bemerkung zur Arbeit von D. T. Gibson

Von Wilhelm Steinkopf

(Eingegangen am 18. Februar 1935)

Zu der vorstehenden Mitteilung von D. T. Gibson bemerke ich folgendes:

1. Nirgends habe ich behauptet, die Methylen-disulfoxyde seien Nebenprodukte. Ich habe nur gesagt, daß ich sie neben den Sulfoxyden erhalten habe.

In der Dissertation meines Mitarbeiters Rolf Hübner (Dresden 1932) ist für den bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid in sehr geringer Menge erhaltenen Körper vom Schmp. 272° die Formel $C_{17}H_{20}O_7F_2S_4$ angegeben, bei der Veröffentlichung in diesem Journal ist mir dann tatsächlich ein Rechenfehler unterlaufen. Obige Formel paßt zu den erhaltenen Werten mindestens ebensogut wie die von Gibson angeführte $C_{17}H_{19}O_8FS_4$.

$C_{17}H_{20}O_7F_2S_4$	Ber. C 40,63	H 3,98	S 25,50
	Gef. „ 40,65	„ 3,75	„ 26,22

Dieser Körper sowie der vom Schmelzp. 135° ist, wie auch angegeben, in so geringer Menge erhalten worden, daß wir die dafür vorgeschlagenen Formeln ausdrücklich als keineswegs bewiesen bezeichnet haben. Das gilt natürlich auch für die von Gibson vorgeschlagenen Formeln.

2. Wir schreiben in Fußnote: „Der Mechanismus der Bildung dieser Methylenderivate ist noch ungeklärt. Die einfachste Annahme wäre, daß primär gebildetes Phenylmethylsulfon mit Benzolsulfofluorid reagiert.“ Daraus geht doch wohl deutlich hervor, daß wir diese einfachste Annahme nicht für wahrscheinlich halten. Daß Sulfone nicht mit Grignardverbindungen unter den angegebenen Bedingungen reagieren, ist be-

kannt[1]) und von uns bei Nachprüfung bestätigt worden[2]). Aus der Fassung „Dem gegen diese Argumente vorgebrachten Einwand, Methylphenylsulfon reagiere in statu nascendi . . .", könnte man schließen, wir hätten diese Auffassung vertreten. Das ist nicht der Fall.

3. Aus der Schlußbetrachtung Gibsons erhellt, daß auch er bisher keine plausible Erklärung für die Bildung der Methylendisulfone aus Sulfofluoriden gefunden hat. Ich beabsichtige nicht, diese Frage weiter zu bearbeiten, und werde mich freuen, wenn Herr Gibson sie löst.

---

[1]) Z. B. Journ. chem. Soc., London **119**, 1255 (1929).
[2]) Hübner, Diss. Dresden 1932, S. 5.

Dresden.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany